

フッ化物ナノ粒子を用いた超高性能反射防止膜の開発

村田 剛

Development of Super-High Performance Antireflective Coatings Using Fluoride Nanoparticles

Tsuyoshi MURATA

In the past ten years, requirements for antireflective (AR) coatings are becoming higher in various technical fields. On the other hand, an ultra-low refractive index is advantageous to improve performances of optical coatings. We examined a sol-gel method to form a porous fluoride layer with ultra-low refractive index and succeeded in developing a unique process to form AR coatings with ultra high performances. Since the coatings formed by our process consist of magnesium fluoride nanoparticles, we call them “nanoparticle coatings.” In our study, it has been confirmed that the MgF_2 nanoparticle coatings with ultra-low refractive indices are extremely effective to improve laser exposure durability, reflectance, bandwidths and angular performances of AR coatings. Now, this technology has been adopted not only on the projection lenses of semiconductor exposure apparatuses but also on the interchangeable lenses for digital cameras and objectives for microscopes because of its high AR performance and high productivity.

Key words: antireflective, ultra-low refractive index, nanoparticle, MgF_2 , sol-gel

光学技術は多くの産業分野で利用されている。例えば、機械駆動部のアラインメント、情報記録・読み取り、撮像・画像認識による各種検査、フォトリソグラフィ法による微細加工等がその例として挙げられる。なかでも半導体産業における縮小投影露光技術は、半導体の集積度を決定する重要なプロセスとなっている。半導体に求められる性能(=集積度)は年々高まっており、露光に使用されるステッパーの投影レンズに求められる要求仕様もまた非常に高くなっている。半導体の回路は、原版の回路図をシリコンウェハー上に形成された感光膜に縮小投影露光することにより形成されるため、その集積度は投影レンズの解像度に大きく依存する。そのため、集積度の向上には投影レンズの高解像度化が必須となるが、投影レンズの解像度を向上させるには、おもに1) 露光光源波長の短波長化、2) 投影レンズの開口数(NA)拡大、の2つの手法が用いられる。

また、これら高解像度化が進むことにより、加工技術、調整技術などのレンズ製造技術の向上が求められるが、レンズ表面に形成された反射防止膜にも高性能化が求められる。一般的に、光学製品を構成する光学素子表面には、意図しない光の反射を抑えるために反射防止膜が形成されているが、投影レンズの場合も同様であり、この反射防止膜の性能が不十分であると、フレアとよばれる迷光が発生し、結像性能低下の原因となる。特に、大NA化が進むと光線の入射角度範囲が広がるが、より大きな入射角でレンズを通過する光ほど反射防止を行うことは困難となる。

NAとレンズに入射する光の最大入射角(θ_{\max})との関係は、以下の式で表現できる。

$$\theta_{\max} = \sin^{-1} \text{NA} \quad (1)$$

式(1)より求めた各NAでの θ_{\max} を比較してみると、NA=0.5の場合、最大入射角は30°程度であるが、NA=0.8となると θ_{\max} は53°となり、さらにNA=0.9になると

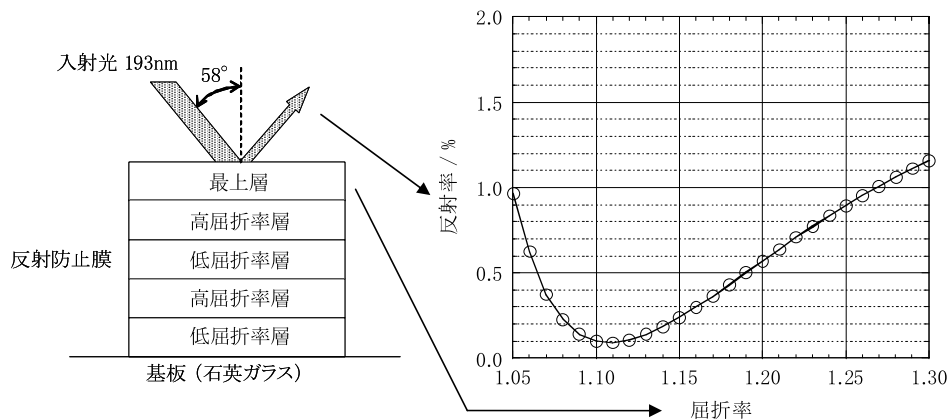


図1 シミュレーションによる反射防止膜最上層の屈折率と反射率との関係。

θ_{\max} は 64° にも達することがわかる。ところが、入射角が大きくなるほど反射防止は難しくなり、最先端の ArF レーザー ($\lambda = 193 \text{ nm}$) を光源とするステッパーの場合、従来の方法で成膜した反射防止膜で、 50° を超える入射角で進入する光に対し、1%以下の反射率を実現することは不可能であった。 0° 入射付近の反射防止性能を犠牲にすれば、若干の性能向上が可能であるが、ステッパーでは小さな入射角の光に対しても反射防止を行わなければならない、現実的な解とはならない。

一方、現実的な制約から離れ、各種シミュレーションによりこのような問題を解決するための方策を検討してみると、反射防止膜の媒質側第一層（最上層）に、1.30以下の超低屈折率を導入することが最も有効であることがわかる。図1は、ArF用に5層構成の反射防止膜を設計した際、最上層の屈折率と、得られる最もよい設計解における入射角 58° での反射率との関係をプロットしたものである。ここで、 58° は $NA = 0.85$ での θ_{\max} であり、本開発開始時に製品化が検討されていた投影レンズの NA である。最上層には、実在する膜物質の屈折率だけでなく、1.10~1.42 ($\lambda = 193 \text{ nm}$) までの仮想の屈折率を有する層を配置し、最上層以外の層については実在の物質の屈折率を用いた。設計の際には、最上層の屈折率を変更するたびにすべての層の膜厚を最適化し、最も反射が低くなる設計解を求めた。その結果、最上層の屈折率が 1.15~1.42 の範囲では、屈折率が低くなるほど角度反射防止特性（以下「角度特性」と略す）は向上し、1.10 で最もよい角度特性が得られた。また、1.27 以下の屈折率を選択すれば、 58° での反射率を 1%以下にできることが確認された。

ところが、実在する物質の 193 nm における屈折率で最も低いのはクライオライト (Na_3AlF_6) の 1.39 であり、上記のような屈折率を有する物質は存在しない。そこで、われわれはこのような実在しない低屈折率（超低屈折率）を

実現するために、膜の構造を制御して“見かけの屈折率”を下げる方法を検討することとした。物質の屈折率はその組成に固有のものであるが、膜の構造を粗とすることにより膜を構成する物質と媒質（空気）との中間的な屈折率を実現することができる。ただし、ただ粗であればよいというわけではなく、光の散乱（ミー散乱・レイリー散乱）を防ぐため、その構造単位は光の波長に対して十分小さくなくてはならない。われわれは 1.30 以下の屈折率が実現でき、なおかつ少なくとも数十 nm 以下の構造単位で構成された膜を形成可能な、新規の成膜プロセスの開発に着手した。

1. 問題解決の方策

実際の開発では、上記の項目のほかにもいくつか留意すべき重要なポイントが存在した。われわれは開発を進めるにあたり、以下のポイントを踏まえた上で、候補となるプロセスの選定を行った。

- 1) 開発期間が短いこと
- 2) 真空紫外領域においても透過率の高い膜が実現可能であること
- 3) 石英ガラス・蛍石に適用可能なプロセスであること
- 4) レンズ形状による制約を受けにくいプロセスであること
- 5) できるだけ低い屈折率が実現可能であること
- 6) 環境による屈折率変化が小さいこと
- 7) シンプルで工程適用性のよいプロセスであること

これらのポイントを踏まえた上で、われわれが目にしたのはフッ化物のゾル・ゲル法による成膜であった。通常、光学薄膜は真空装置を用い、膜原料を加熱やスパッタリングにより蒸発・気化させて基板上に析出させることで形成されるが、得られる膜の構造は緻密であり、屈折率を下げることは困難である。一方、粗な構造を実現するのに適し

た材料合成法としてゾル・ゲル法¹⁻³⁾が知られている。ゾル・ゲル法とは液体から膜やバルクを形成する材料合成プロセスで、真空装置を用いないことが一般的な成膜法との大きな違いであり、低密度のバルクや膜の作製報告も多い。ただし、そのほとんどは酸化物に対する研究成果であり、酸化物は真空紫外領域 ($\lambda \leq 200$ nm) での光の吸収損失が大きく、また、大気中の水分吸着による特性シフトが大きいという問題が知られている。そこでわれわれは、膜物質として紫外線の透過率が高く、化学的に安定なフッ化物をゾル・ゲル法により粗に堆積する手法の開発に着手し、ゾル・ゲル法に独自の工夫を加えることにより、超低屈折率を有する MgF_2 膜を形成するプロセスを確立した^{4,5)}。本稿ではその成果を紹介する。

2. 得られた成果

2.1 紫外用反射防止膜

ゾル・ゲル法を用いて MgF_2 膜を合成するための代表的なプロセスとして、おもに以下の3つの合成プロセスが知られているが、われわれはこれらの反応のうち、フッ酸/マグネシウム塩法を用いてゾルを調製することとした。

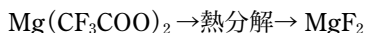
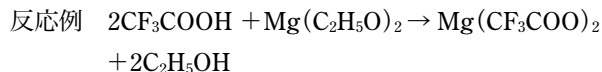
1) フッ酸/マグネシウム塩法



2) フッ酸/アルコキシド法



3) トリフルオロ酢酸/アルコキシド法



また、われわれは単に原料を混合して MgF_2 粒子を形成するだけでなく、得られたゾルにさらにオートクレーブ処理を施すことにより、きわめて低い屈折率を有する膜を形成する手法の開発に成功した。オートクレーブとは内圧を上げることが可能な耐圧容器で、加圧のほかに加熱も可能なものもあり、化学反応の反応容器や滅菌などに広く用いられている。ゾル調製にオートクレーブ処理を導入することにより、得られる膜の屈折率をより低くできるばかりでなく、処理温度(圧力)を変更することにより、得られる膜の屈折率を1.40~1.17 ($\lambda = 193$ nm)の間で任意に変更することが可能である。図2(a)に、本手法で形成した MgF_2 粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。個々の粒子は直径数 nm の大きさであることがわかる。また、これらの粒子を拡大すると、結晶格子由来の明瞭な格子模様が観察できる(図2(b))。これは個々の MgF_2 粒子が結晶化していることを示しており、X線回折の結果とも一致

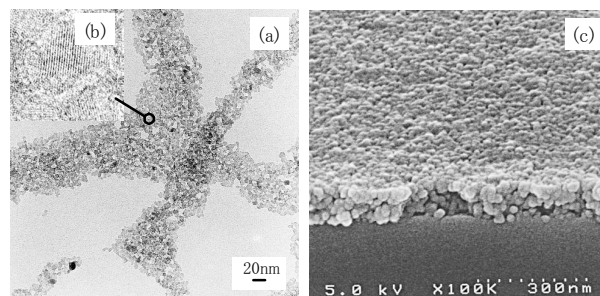


図2 ゾル・ゲル法により得られた MgF_2 粒子の電子顕微鏡像。(a) MgF_2 粒子の TEM 像, (b) 部分拡大 TEM 像, (c) 膜断面の SEM 像。

する。この MgF_2 粒子を含むゾルを基板に塗布すると、適度な空隙を残して粒子が堆積することで粗な構造が実現でき、超低屈折率膜を形成することが可能である。図2(c)に膜の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。膜は、先の TEM 写真で観察された粒子(一次粒子)が複数個凝集して二次粒子を形成し、その二次粒子が隙間を残して堆積することにより形成されている。この二次粒子径も反射防止の対象となる光の波長 ($\lambda \geq 150$ nm) に比べると十分小さく、レイリー散乱の発生も低く抑えられることが期待できる。

本成膜法が確立されることで超低屈折率層の形成が可能になったことから、シミュレーションで得られた設計解の反射防止特性が実際に得られるかどうか確認を行った。本反射防止膜は193 nm用に設計された5層反射防止膜であり、石英ガラス上に従来法で4層の下地層を形成し、最上層にわれわれの開発した手法により屈折率1.18の超低屈折率層を形成した。図3に、本反射防止膜の角度特性実測値をシミュレーションによる計算値とともに示す。実測値(b)は計算値(a)に近く、50°を超える入射角においても設計値とほぼ同じ反射率を示しており、設計値と同様に入射角62°まで反射率は1%以下であった。また、従来法により作製した反射防止膜の58°における反射率が2%前後となってしまうのに対し、本反射防止膜の58°での平均反射率は0.6%と非常に低く、優れた角度特性を有していた。

また、本手法により単層反射防止膜を両面に形成した蛍石 (CaF_2) サンプルについて、真空紫外領域での透過率を測定した結果を図4に示す。単層膜で100%の透過率を得るには、膜の屈折率を基板の屈折率の平方根に一致させなくてはならないため、本ケースでは膜の屈折率が CaF_2 の157 nmでの屈折率である1.561の平方根 (=1.249) に一致するよう成膜条件を調整した。図4をみると、ArF レーザーよりさらに波長の短い F_2 レーザーの波長(157 nm)においても、99%を超える高い透過率が得られていること

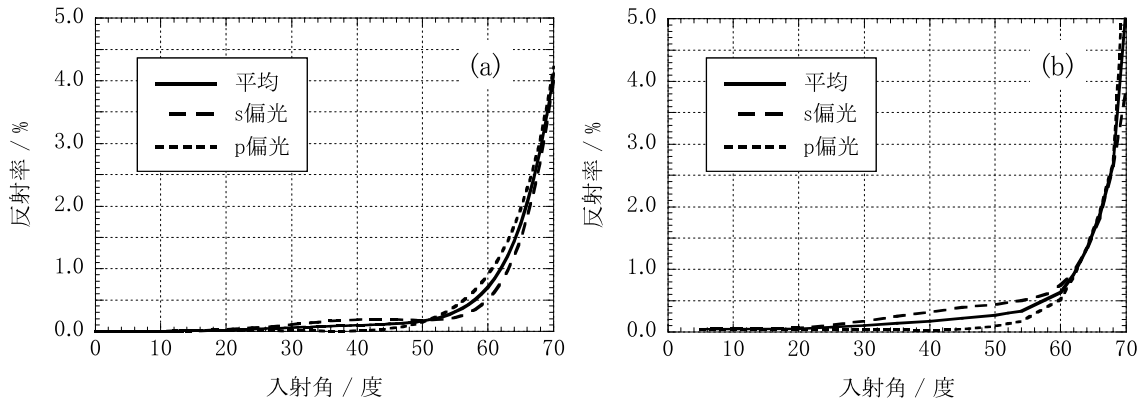


図3 ArFレーザー用5層反射防止膜の角度反射防止特性. 基板: 石英ガラス, 膜の屈折率: 1.18 ($\lambda=193$ nm), (a) 計算値, (b) 実測値.

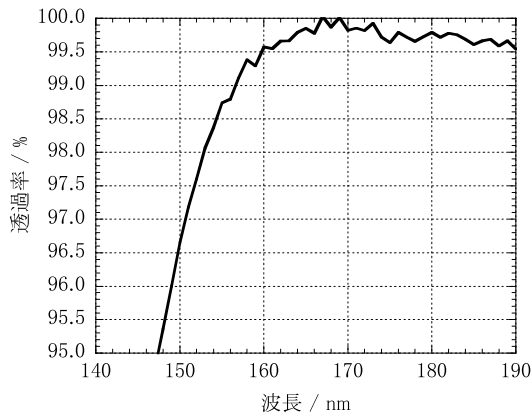


図4 CaF_2 両面コートサンプルの透過率測定結果. 膜構成: 単層, 膜の屈折率: 1.22 ($\lambda=190$ nm).

がわかる. この値は超先端電子技術開発機構 (ASET) の「 F_2 レーザーリソ技術の開発」プロジェクトで示された光学薄膜の損失に対する一次目標値 (0.5%)⁶⁾ から算出される両面コート基板の透過率 (99%) を上回っている. このことから, 本手法により作製した膜は屈折率が低いばかりでなく, 光の吸収損失がきわめて小さいことがわかる. また, 単層膜でこのような高い透過率が得られたことは, 狙い通りの屈折率が実現できていることを示しており, 屈折率が可変である本技術ならではの測定結果といえる.

さらに, ArFレーザーの繰り返し照射による耐久性評価では, 片面に単層反射防止膜を形成した合成石英ガラスサンプルに, $600 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ のエネルギー密度で 5×10^7 ショットの照射を行った後でも, 膜の破壊は認められなかった. このことより, 本手法で形成した反射防止膜は優れた反射防止性能を有するだけでなく, 優れたレーザー耐久性も有するといえる.

一方, 光学薄膜では基板上に形成した際に均一な膜厚分布が得られることも重要であるが, 本手法で得られる膜は直径 300 mm の平面基板に形成した場合でも, 基板周辺ま

で均一な膜厚を得ることができる⁷⁾. これは, 曲率をもった基板についても同様であり, 特に大きな曲率をもつ基板への均一成膜が可能である点が, 蒸着やスパッターといった従来の成膜プロセスに対する本手法の大きなアドバンテージのひとつとなっている.

2.2 可視用反射防止膜

以上に紹介したような優れた特性により, ナノ粒子膜は紫外光用光学薄膜としてステッパーの投影レンズに採用された. しかし, 超低屈折率層を光学薄膜に導入するメリットは, 紫外領域だけでなく可視領域においても大きいことから, われわれは可視光用反射防止膜の開発にも着手した.

写真撮影用レンズでは以前より, 特に広角レンズのように光線入射角が大きなレンズにおいて, 角度特性の不足により, 従来の反射防止膜では抑えきれないゴーストの発生が問題視されてきた. さらに近年, デジタル化により写真の記録媒体が銀塩フィルムから撮像素子へと変わることにより, カメラボディ内で発生する反射・回折光強度が強くなり, 従来よりも高い反射防止性能が撮影レンズの反射防止膜に求められるようになってきた. このような問題に対し, われわれは可視用反射防止膜に本技術を導入することにより, 反射防止膜の性能を飛躍的に向上することが可能であると考えた.

ナノ粒子膜の評価により得られたさまざまな分散データを用いた反射防止膜の設計シミュレーションにより, 可視用反射防止膜に超低屈折率層を導入することで, 1) 広帯域化, 2) 低反射率化, および 3) 広入射角化, といったメリットが得られることが予想された. 図5に, 最上層の屈折率が異なる可視用反射防止膜の, シミュレーションによる特性比較例を示す. 本結果より, 最上層の屈折率が低いほど反射防止帯域が広く, いずれの入射角においてもより低い反射率が得られることがわかる.

そこで, われわれは実際に成膜したサンプルの反射率を

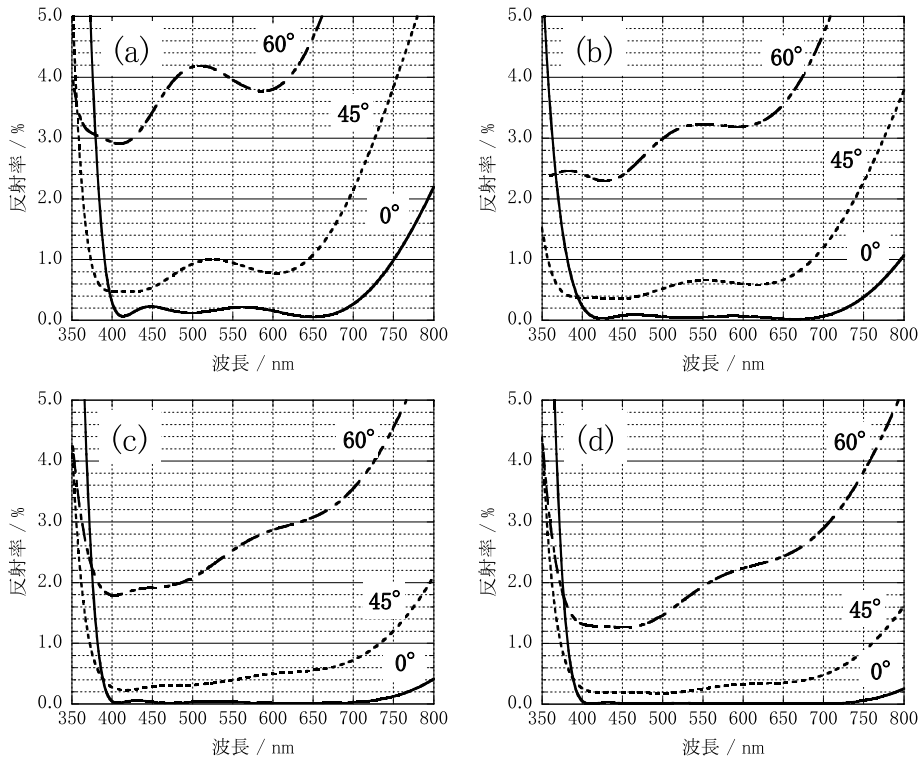


図5 最上層屈折率の異なる可視用反射防止膜のシミュレーションによる特性比較。膜構成：7層，基板屈折率：1.52 ($\lambda=550$ nm)，最上層の屈折率：(a)1.39，(b)1.30，(c)1.25，(d)1.20 (いずれも $\lambda=550$ nm)，入射角：0°，45°，60°。

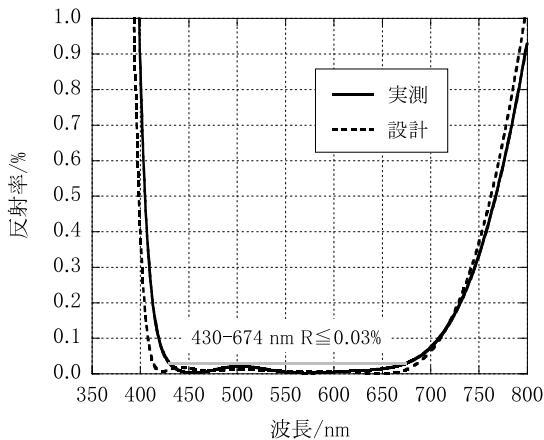


図6 ナノ粒子層を最上層に有する可視用反射防止膜の反射率測定結果。膜構成：9層，入射角：5°，基板屈折率：1.59 ($\lambda=550$ nm)。

測定し、帯域拡大や低反射化の効果が得られるかどうかの確認を行った。図6にその測定例を設計値と合わせて示す。本例では、光学ガラス基板の片面に、最上層に本技術による超低屈折率層を配した9層反射防止膜を形成し、入射角5°での分光反射率の測定を行ったが、波長674~430 nmの広い範囲で0.03%以下の反射率が得られた。これは従来の一般的な反射防止膜のおよそ10分の1以下というきわめて低い反射率である。角度特性については実測を行っ

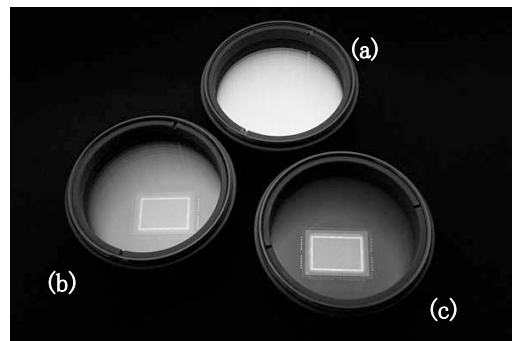


図7 ダミー鏡筒を用いたコート性能比較。鏡筒構成：ガラス基板14枚，基板屈折率：1.52 ($\lambda=550$ nm)。(a) 反射防止膜なし，(b) 従来コート，(c) 高性能コート。

ていないが、紫外用反射防止膜の実績および次に示す実写結果より、期待通りの改善が得られているものと考えられる。また、本コートの特徴は、若干帯域が狭いものの、設計値とほぼ一致していた。

次いで、本技術の導入による反射防止性能の改善効果を視覚的に確認するため、コート性能比較用のサンプルを製作し、反射防止性能の違いによる外観の比較を行った。図7に、斜めからの照明光で撮影した各サンプルの写真を示す。各サンプルはそれぞれ14枚の光学ガラス基板により

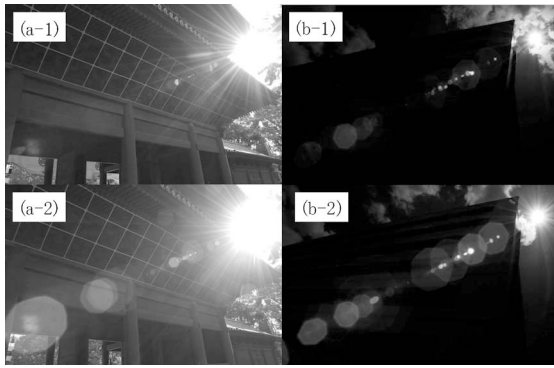


図8 ズームレンズを用いた反射防止性能比較。(a-1) 試作レンズ・可視撮影像、(a-2) 従来コートレンズ・可視撮影像、(b-1) 試作レンズ・赤外撮影像、(b-2) 従来コートレンズ・赤外撮影像。

構成されており、(a) は反射防止膜なし、(b) は蒸着により形成した従来コート、(c) は本技術による超低屈折率層を最上層に配した高性能コートを形成した仕様となっている。また、サンプル底面にはデジタルカメラを模して撮像素子を配置した。コートなしサンプルはいうまでもないが、従来コートを形成したサンプルでも、斜めからの照明ではやや反射が高くなり、サンプル奥に配置した撮像素子が見えにくかった。これに対し、本技術による高性能コートを形成されたサンプルでは、斜めからの照明でも低い反射率を保持しており、サンプル奥に配置した撮像素子を明瞭に見通すことができた。

さらに、本技術によるゴースト・フレアの低減効果を実際に確認するため、一眼レフカメラ用ズームレンズの適用可能な面すべてに、本技術による超低屈折率層を有する高性能反射防止膜を形成した試作品を作製し、全く同じレンズ構成の従来コート品との撮影比較を行った。図8に、同じ撮影条件で両レンズを用いて撮影した画像を示す。撮影は、通常の可視光による撮影(a)のほかに、赤外写真撮影用フィルターを装着した赤外写真撮影(b)の2種類の条件で行った。一見して明らかのように、試作レンズで撮影した画像(a-1)では、従来コートレンズで撮影した画像(a-2)に比べ、目立つゴーストがほぼすべて消失するとともにシャドウ部の濃度が増し、コントラストも向上していることがわかる。さらに、赤外撮影においても同様の効果が確認された。従来コートレンズで撮影した画像(b-2)では、太陽近傍から画面の対角線に沿って広い範囲でゴーストが確認されたが、試作レンズで撮影した画像(b-1)では小さな点状のゴースト以外はほぼ消失していた。試作レンズのコートを設計する際には特に赤外領域の反射防止を意識したわけではないが、超低屈折率層導入による帯域拡大効果がこのような結果につながったと考えら



図9 ナノクリスタルコートを適用した一眼レフ用交換レンズ。



図10 ナノクリスタルコートを適用した顕微鏡用対物レンズ。

れる。本実験により、超低屈折率層を可視用反射防止膜に導入することにより、予想通りゴースト・フレアを効果的に防止できることが確認された。

以上に述べたような優れた効果が確認されたことから、本技術を応用した高性能可視用反射防止膜を「ナノクリスタルコート」と命名し、ナノクリスタルコートを採用した初めての交換レンズである「AF-S VR Nikkor ED 300 mm F2.8G (IF)」を2005年1月に発売した。本製品は、1.30以下の超低屈折率を有する反射防止膜を搭載した、世界初のカメラレンズである。現在では、ナノクリスタルコートを採用した交換レンズはモデルチェンジされたものも含めて20機種となり(図9)、その優れた性能と生産性により、2010年7月末時点ですでに約81万本が出荷されている。さらに、2009年11月には、初のナノクリスタルコート搭載顕微鏡用対物レンズとして「CFI Apo 40×WI λS」「CFI Apo 60×H λS」および「CFI Plan Apo IR 60×WI」の3種

の製品が発売され (図 10), 観察像のコントラスト向上に貢献している。

われわれはゾル・ゲル法により, 波長より小さな構造単位 (ナノ粒子) で粗な構造を形成することで, 1.30 以下の超低屈折率を実現する技術を確立した。本技術により形成された超低屈折率層を光学薄膜に導入することにより, 紫外～赤外の広い波長領域において, 従来にはないきわめて高性能な光学薄膜を作製することが可能となった。本技術は現在, ステッパー, カメラ用交換レンズ, 顕微鏡用対物レンズと幅広い分野の製品に適用されており, 真空紫外から赤外まで使用可能な屈折率 1.30 以下の超低屈折率膜の実用例は, 世界的にも他に類をみない。特にカメラレンズでは, 本技術の導入により, これまで防止することが難しかったゴースト・フレアに対しても高い低減効果を得ることが可能となった。さらに, 本技術の導入は単に迷光を防止するだけでなく, レンズ設計におけるゴースト・フレア対策に関する制約が少なくなることから, 交換レンズの設計自由度向上をも可能とすると考えられる。われわれは今後も本技術の特長を生かし, 光学製品の性能向上のために

さらなる適用拡大を図っていく予定である。

文 献

- 1) S. S. Kistler: "Coherent expanded aerogels and jellies," *Nature*, **127** (1931) 741.
- 2) G. A. Nicolaon and S. J. Teichner: "Préparation des aérogels de silice à partir d'orthosilicate de méthyle en milieu alcoolique et leurs propriétés," *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **5** (1968) 1906-1911.
- 3) B. E. Yoldas: "Investigations of porous oxides as an antireflective coating for glass surfaces," *Appl. Opt.*, **19** (1980) 1425-1429.
- 4) T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka: "Investigations of MgF_2 optical thin films prepared from autoclaved sol," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **32** (2004) 161-165.
- 5) T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka: "Preparation of high performance optical coatings with fluoride-nanoparticle films made from autoclaved sols," *Appl. Opt.*, **45** (2006) 1465-1468.
- 6) 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 「 F_2 レーザーリソ技術の開発」研究成果報告書 (2002), p. 179.
- 7) T. Murata, H. Ishizawa, I. Motoyama and A. Tanaka: "Investigation of MgF_2 optical thin films with ultralow refractive indices prepared from autoclaved sol," *Appl. Opt.*, **47** (2008) 246-250.

(2010 年 8 月 9 日受理)